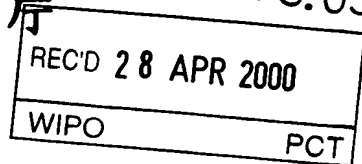


09/913736 PCT/JP 00/00933

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

13.03.00



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月19日

EU

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第041970号

出 願 人

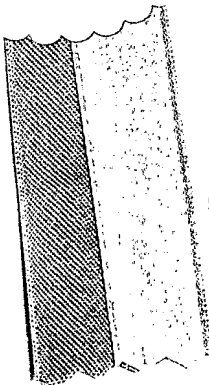
Applicant (s):

科学技術振興事業団

PRIORITY  
DOCUMENT

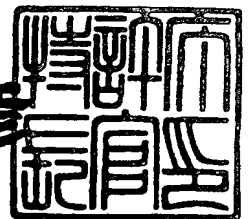
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月14日



特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3025744

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP98349-NT

【提出日】 平成11年 2月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 3/00

【発明の名称】 廃水中に含まれるリン酸の除去方法

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市天王台 1-1-1

    【氏名】 前川 孝昭

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市妻木 1828 宮  
                             本アパート 2号室

    【氏名】 藤田 和男

【特許出願人】

    【識別番号】 396020800

    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

    【識別番号】 100093230

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西澤 利夫

    【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009911

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

特平 1 1 - 0 4 1 9 7 0

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 廃水中に含まれるリン酸の除去方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルシウムを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 2】 カルシウムおよびマグネタイトを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 3】 カルシウム含有高分子固体を機械的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する請求項 1 の方法。

【請求項 4】 カルシウムおよびマグネタイト含有高分子固体を機械的または電磁氣的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する請求項 2 の方法。

【請求項 5】 流水中で生成したカルシウムアパタイトを回収する請求項 1 または 2 の方法。

【請求項 6】 生成したカルシウムアパタイトを回収する請求項 3 または 4 の方法。

【請求項 7】 高分子固体にカルシウムが支持されていることを特徴とする廃水中のリン酸除去用の包括固定担体。

【請求項 8】 高分子固体にマグネタイトが含まれている請求項 5 の担体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、一般生活廃水、産業廃水等からリン酸を除去する方法に関するものである。さらに、詳しくは、この出願の発明は、生活廃水をはじめ、食品工業、農業生産現場等で排出される各種廃水からのリン酸除去に関するものである。

【0 0 0 2】

## 【従来の技術とその課題】

生活廃水のリン酸濃度は2～3 mg/L程度であるが、この生活廃水中のリン酸を除去することは、食品工業、農業生産現場等の廃水からリン酸を除去することの必要性和ともに、河川・湖沼の富栄養化防止において重要な課題となっている。

## 【0003】

このような課題に対し、これまでもリン酸の除去についての検討が進められてきている。そして、カルシウムを過剰に含む溶液中にリン酸を反応させリン酸の除去を行う方法が提案されている。しかしながら、この従来の方法はリン酸を含有する廃液にポンプ等でカルシウム溶液を添加するものであることから、生活排水路では容易にカルシウムを添加できないという問題があった。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

そこで、この出願の発明者は、上記のと通りの従来技術の課題を解決し、カルシウムの廃水への添加を容易にするために、カルシウムを包括した担体によりカルシウムを徐々に放散させ排水路中の廃水に添加する方法を創案した。

すなわち、この出願の発明は、第1には、カルシウムを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法を提供する。

## 【0005】

また、この出願の発明は、第2には、カルシウムおよびマグネタイトを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法を提供する。

そして、この出願の発明は、第3には、カルシウム含有高分子固体を機械的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する前記第1の方法を、第4には、カルシウムおよびマグネタイト含有高分子固体を機械的または電磁氣的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する前記第2の方法を、第5には、流水中で生成したカルシウムアパタイトを回収する前記第1または第2の方法を、

第 6 には、生成したカルシウムアパタイトを回収する前記第 3 または第 4 の方法も提供する。

【 0 0 0 6 】

さらにこの出願の発明は、第 7 には、高分子固体にカルシウムが支持されていることを特徴とする廃水中のリン酸除去用の包括固定担体を、第 8 には、高分子固体にマグネタイトが含まれている包括固定担体を提供する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明においては、廃水中のリン酸を除去するために、高分子固体にカルシウムが支持されている包括固定担体を用いる。この場合の高分子固体は、より好ましくはマグネタイトを含有することができ、かつ、カルシウムの支持性に良好なものであれば各種のものであってよく、たとえば水酸基やカルボキシル基等のアニオン性基を持つ高分子やその他各種のものが使用される。たとえば、より適当なものとしてポリビニルアルコール（PVA）、その部分エステル化体、ポリアクリル酸、その部分エステル化体、でんぷん粉、その部分アセチル化体、その他多糖類等の各種のものであってよい。

【 0 0 0 8 】

必ずしも必要ではないが、マグネタイトは、前記高分子を磁性を帯びたものとし、廃水处理槽、あるいは廃水处理域の外部に配置した磁場形成手段（たとえば電磁石や永久磁石）により発生させた磁界により前記担体を移置可変、あるいは揺動可能とするために前記高分子に含有される。これらのマグネタイトは、磁場が存在しない場合には相互に密着することのない超常磁性体の粉末等であってよい。たとえば鉄等の金属の酸化物の粉末等である。

【 0 0 0 9 】

この発明の方法とそのための固定化担体については、支持したカルシウムが固定化担体の表面において、もしくは液中に放散された状態で廃水中のリン酸と反応してリン酸カルシウム、すなわちカルシウムアパタイトを生成し、このものが

結晶として分離回収されるようにすることが一つの態様として示される。

担体表面にリン酸カルシウム結晶が付着したままの状態ではカルシウムの拡散が阻害される可能性があるため、たとえば、図1のように、固定化担体(1)を孔径の大きい網(2)などで包み込み、これを処理槽(3)中において、機械的に揺動させることにより、担体表面への結晶の付着を防ぐことができる。また高分子固体の担体(1)にマグネタイトを含有させ、図2のように、周囲の電磁石(4)により磁場を変化させて揺動させることで、同様に担体表面への結晶の付着を防ぐことができる。

#### 【0010】

カルシウムの放散槽度を制御するとの観点からも、これらの方法により担体を揺動させることで、この放散速度を制御することが可能となる。

得られたカルシウムアパタイト結晶は肥料等として再利用できるが、これを排水路から流出しないように、より簡単な手法で回収することが望ましい。このための手段は各種のものが考慮される。たとえば図3のように、排水路(5)終端部に沈殿槽(6)を設け、定期的に回収することにより、カルシウムアパタイト結晶(7)を容易に廃水から分離・回収することが可能となる。カルシウムの固定化担体からの放散ないし拡散は、固定化担体の高分子としてのPVA等の濃度、やカルシウム濃度、固定化担体の厚み、揺動速度等によって制御することができる。担体表面で反応が起こった場合のカルシウム拡散への阻害の防止は欠かせない。強制揺動により担体内部のカルシウムを拡散させ、沈殿槽へ反応性生物であるカルシウムアパタイトを集積し、これを定期的に回収することにより、定期的な収集操作によるリン酸カルシウムの肥料としての再利用が可能となる。ここで、カルシウム含有高分子担体はたとえば定期的に交換することになる。

#### 【0011】

なお、図3の例では、排水路(5)の廃水が流れているところに揺動をさせやすい籠(8)等にカルシウム含有高分子担体(1)を入れて浸漬させ、この後段に沈殿槽を設け、籠(8)等を機械的もしくは電氣的に揺動できるようにしているが、このような例に限られることはない。適切な処理条件の設定とともに、固定化担体は固定床としてもよいし、流動床としてもよい。

【0012】

そこで次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0013】

【実施例】

(実施例1)

カルシウムを含む固定化担体の製造方法

カルシウムの担持については、アセチル化したデンプン1に対して水酸化カルシウムまたは生石灰1（重量比）を混練りし、5～10mmの球状またはペレット状に押し出し成型機により製作し、これを10～15%PVA溶液中に落とし、薄い皮膜をかける。

【0014】

PVAの平均分子量は約2000、けん化度95%以上が適当である。10～15重量%のPVA溶液を作成し、これを用いる。水溶液中のPVA分子は冷凍と解凍を繰り返すと、高分子構造中から水分子を放出しその構造が強固になる性質を持っているため、この性質を利用する。具体的には-20℃程度の低温で24～48時間凍結し、これを2～3回繰り返すことによってPVAのポリマー化を進め、物理的強度を高める。この操作で得られるアセチル化デンプンのアセチル化置換度とPVAポリマーの多孔性ゲルの大きさが、カルシウムイオンの放出速度を制御する。

【0015】

また、アルギン酸イオンはカルシウムイオンと結びついて高分子を形成し不溶化する性質があるため、この性質を高分子固体の表面の被覆に用いることができる。具体的には上述の高分子固体をアルギン酸0.5～5重量%溶液に落とし、または高分子固体の表面にアルギン酸0.5～5重量%溶液を吹きかけ、これを塩化カルシウム飽和溶液に落とす。これにより生成されたアルギン酸カルシウムは水に不溶となり、この上に上述の10～15%のPVA溶液によって被覆を作り、-20℃程度の低温で凍結を2～3回繰り返して作成する。

【0016】

マグネタイトを使用する場合は、1.5～3.0gのマグネタイトを凍結等に



よりポリマー化する前のPVA溶液50～100mLにあらかじめ混合し、これを使用することが望ましい。

（実施例2）

実施例1のようにカルシウムを担持させて包括固定化担体とした。このものを用いて、初期リン酸濃度が3mg/Lの液を処理した。

【0017】

図4は、種晶としての塩化カルシウムを加えない場合、図5は、この種晶を加えた場合の、処理時間とリン酸濃度の変化との関係を示したものである。

この結果、リン酸濃度を0.1～1mg/L程度とすることができることが確認された。これによって、通常、生活排水路ではリン酸濃度は数mg/L程度なので、80%～90%程度の除去率が期待できる。なおリン酸濃度が数mg/Lよりも高濃度の場合でも最終濃度は0.5mg/L程度となると考えられる。

【0018】

【発明の効果】

この出願の発明により、廃水中のリン酸を排水路中で選択的に除去する晶析操作において、（1）カルシウムを高分子に包括固定することにより、カルシウム添加を容易に行うことができる、（2）マグネタイト含有高分子を電氣的または機械的に揺動させることにより、カルシウムの表面付着と拡散の制御を行える、（3）排水路終端部に設けた沈殿槽のカルシウムアパタイト結晶を定期的に回収することにより、廃水から分離・回収することが可能となり、リン酸カルシウムの肥料としての再利用が容易となる、という優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

機械的揺動の方式を例示した断面図である。

【図2】

電磁石を用いての揺動の方式を例示した断面図である。

【図3】

沈殿槽を設けた処理システムを例示した構成概要図である。

【図4】

種晶が存在しない場合の処理結果例を示した図である。

【図 5】

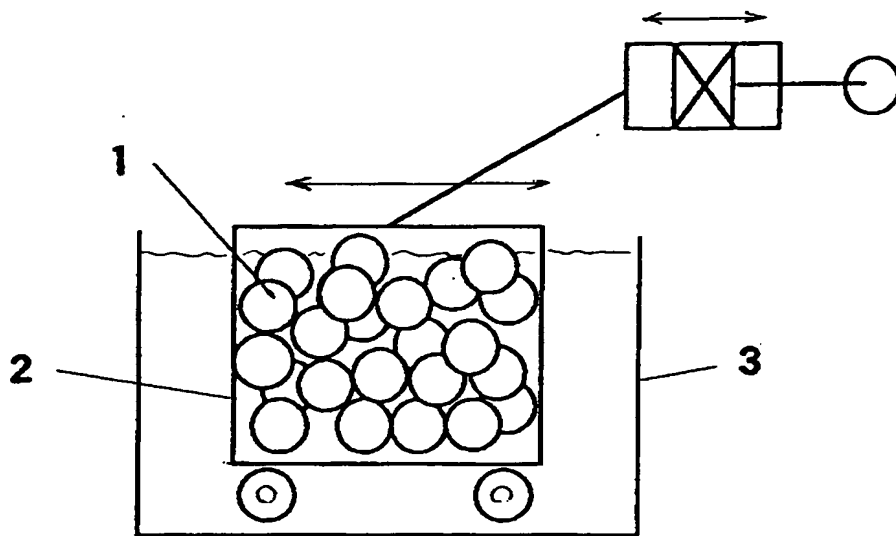
種晶が存在する場合の処理結果例を示した図である。

【符号の説明】

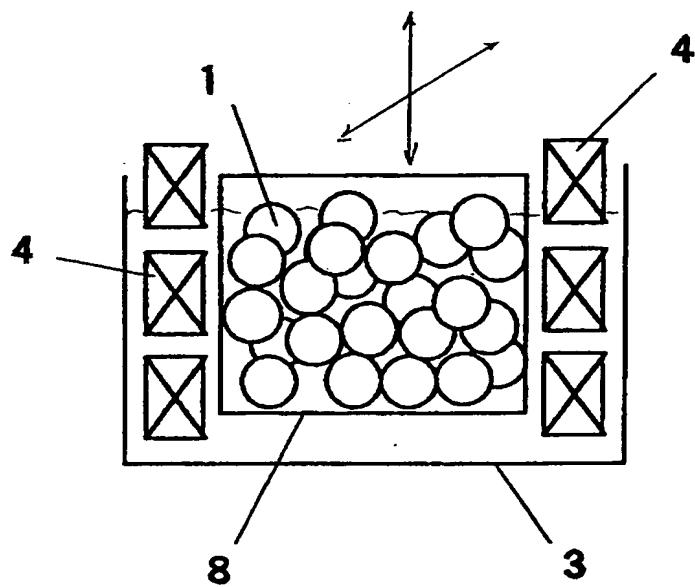
- 1 固定化担体
- 2 網
- 3 処理槽
- 4 磁石
- 5 排水路
- 6 沈殿槽
- 7 カルシウムアパタイト結晶
- 8 籠

【書類名】 図面

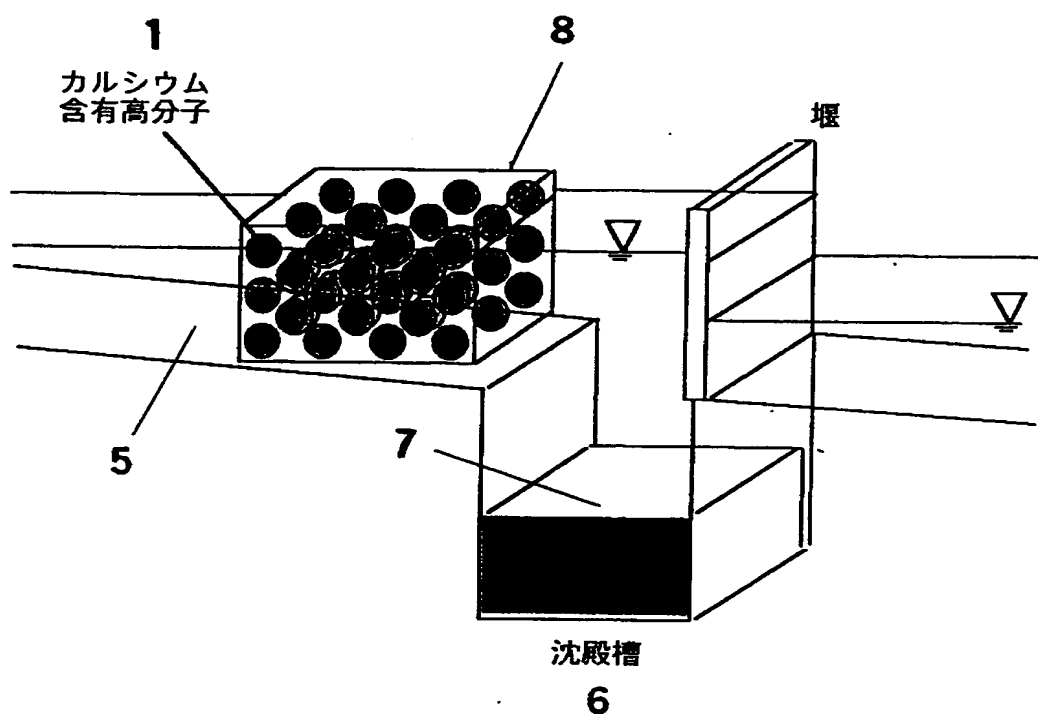
【図 1】



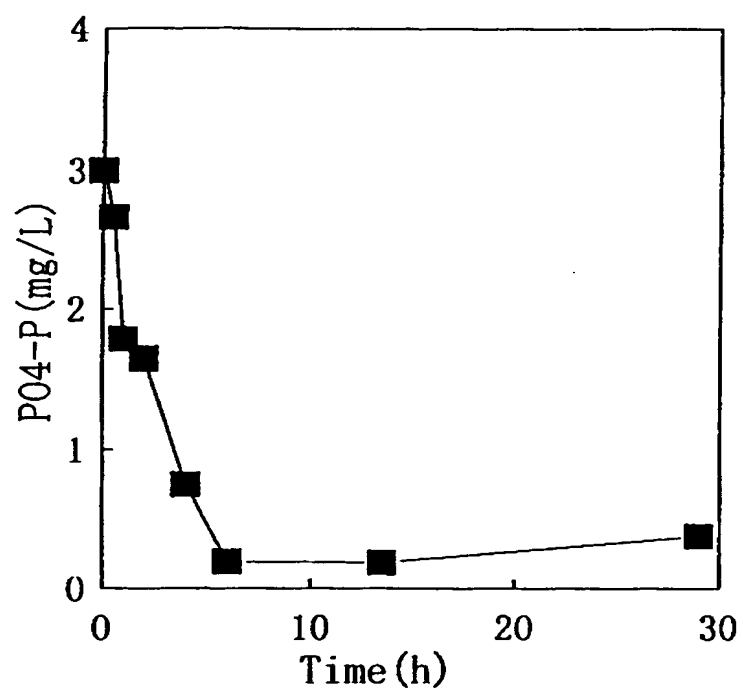
【図 2】



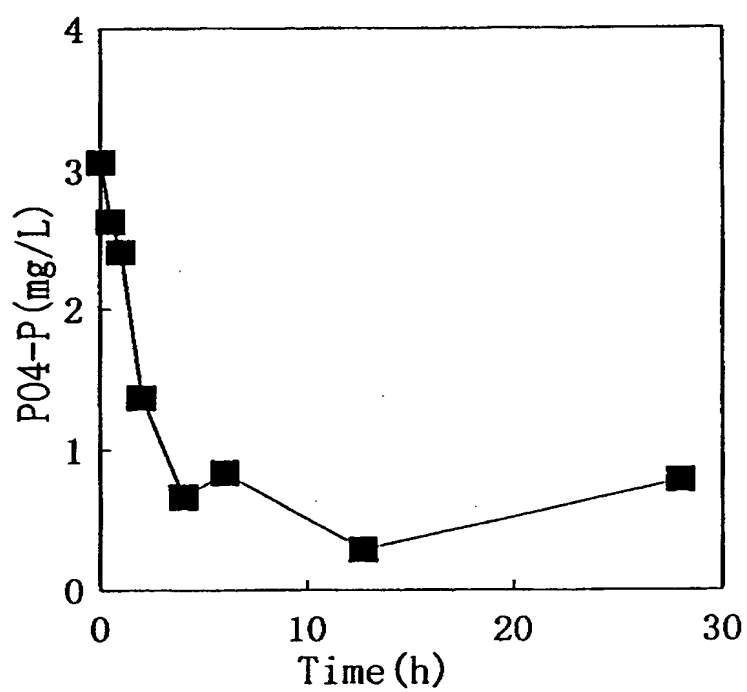
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カルシウム添加を容易として廃水中のリン酸を除去する。

【解決手段】 カルシウム、もしくはカルシウムとマグネタイトを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させてリン酸を除去する。

【選択図】 図 4

【書類名】	手続補正書
【整理番号】	NP98349-NT
【提出日】	平成11年12月20日
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	平成11年特許願第 41970号
【補正をする者】	
【識別番号】	396020800
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団
【代理人】	
【識別番号】	100093230
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西澤 利夫
【電話番号】	03-5454-7191
【発送番号】	221272
【手続補正 1】	
【補正対象書類名】	明細書
【補正対象項目名】	全文
【補正方法】	変更
【補正の内容】	1
【ブルーフの要否】	要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 廃水中に含まれるリン酸の除去方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルシウムをアニオン性基を持つ高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させ、包括固定担体からカルシウムを放散させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 2】 アセチル化したデンプンにカルシウムまたは水酸化カルシウムを混練して成形し、次いでポリビニルアルコール皮膜を被膜することによりカルシウムを高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させる請求項 1 の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 3】 ポリビニルアルコール皮膜を被覆して冷凍と解凍を繰り返してカルシウムを高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させる請求項 2 の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 4】 アルギン酸により高分子固体を被覆処理している請求項 2 または 3 の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 5】 カルシウムおよびマグネタイトをアニオン性基を持つ高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させ、包括固定担体からカルシウムを放散させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 6】 アセチル化したデンプンにカルシウムまたは水酸化カルシウムを混練して成形し、次いでマグネタイト含有のポリビニルアルコール皮膜を被膜することによりカルシウムを高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させる請求項 5 の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 7】 ポリビニルアルコール皮膜を被覆して冷凍と解凍を繰り返してカルシウムを高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させる請求項 6 の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 8】 アルギン酸により高分子固体を被覆処理している請求項 6 または 7 の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

【請求項 9】 カルシウム含有高分子固体を機械的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する請求項 1 ないし 4 のいずれかの方法。

【請求項 10】 カルシウムおよびマグネタイト含有高分子固体を機械的または電磁氣的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する請求項 5 ないし 8 のいずれかの方法。

【請求項 11】 流水中で生成したカルシウムアパタイトを回収する請求項 1 ないし 8 のいずれかの方法。

【請求項 12】 生成したカルシウムアパタイトを回収する請求項 9 または 10 の方法。

【請求項 13】 アニオン性基を持つ高分子固体にカルシウムが支持されていることを特徴とする廃水中のリン酸除去用の包括固定担体。

【請求項 14】 アニオン性基を持つ高分子固体にマグネタイトが含まれている請求項 13 の担体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、一般生活廃水、産業廃水等からリン酸を除去する方法に関するものである。さらに、詳しくは、この出願の発明は、生活廃水をはじめ、食品工業、農業生産現場等で排出される各種廃水からのリン酸除去に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

生活廃水のリン酸濃度は  $2 \sim 3 \text{ mg/L}$  程度であるが、この生活廃水中のリン酸を除去することは、食品工業、農業生産現場等の廃水からリン酸を除去することの必要性とともに、河川・湖沼の富栄養化防止において重要な課題となっている。

【0003】

このような課題に対し、これまでもリン酸の除去についての検討が進められてきている。そして、カルシウムを過剰に含む溶液中にリン酸を反応させリン酸

の除去を行う方法が提案されている。しかしながら、この従来の方法はリン酸を含有する廃液にポンプ等でカルシウム溶液を添加するものであることから、生活排水路では容易にカルシウムを添加できないという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、この出願の発明者は、上記のと通りの従来技術の課題を解決し、カルシウムの廃水への添加を容易にするために、カルシウムを包括した担体によりカルシウムを徐々に放散させ排水路中の廃水に添加する方法を創案した。

【0005】

すなわち、この出願の発明は、カルシウムをアニオン性基を持つ高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させ、包括固定担体からカルシウムを放散させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法を提供する。

【0006】

また、この出願の発明は、カルシウムおよびマグネタイトをアニオン性基を持つ高分子固体に包括固定した包括固定担体を廃水と接触させ、包括固定担体からカルシウムを放散させて廃水中のリン酸との反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法を提供する。

【0007】

そして、この出願の発明は、カルシウム含有高分子固体を機械的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する方法をはじめ、カルシウムおよびマグネタイト含有高分子固体を機械的または電磁氣的に揺動させてカルシウムの表面付着と拡散を制御する方法、流水中で生成したカルシウムアパタイトを回収する方法、生成したカルシウムアパタイトを回収する方法も提供する。

【0008】

さらにこの出願の発明は、第7には、高分子固体にカルシウムが支持されていることを特徴とする廃水中のリン酸除去用の包括固定担体を、第8には、高分子固体にマグネタイトが含まれている包括固定担体を提供する。

【0009】

## 【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

## 【0010】

この出願の発明においては、廃水中のリン酸を除去するために、高分子固体にカルシウムが支持されている包括固定担体を用いる。この場合の高分子固体は、より好ましくはマグネタイトを含有することができ、かつ、カルシウムの支持性に良好なものであれば各種のものであってよく、たとえば水酸基やカルボキシル基等のアニオン性基を持つ高分子やその他各種のものが使用される。たとえば、より適当なものとしてポリビニルアルコール（PVA）、その部分エステル化体、ポリアクリル酸、その部分エステル化体、でんぷん粉、その部分アセチル化体、その他多糖類等の各種のものであってよい。

## 【0011】

必ずしも必要ではないが、マグネタイトは、前記高分子を磁性を帯びたものとし、廃水处理槽、あるいは廃水处理域の外部に配置した磁場形成手段（たとえば電磁石や永久磁石）により発生させた磁界により前記担体を移置可変、あるいは揺動可能とするために前記高分子に含有される。これらのマグネタイトは、磁場が存在しない場合には相互に密着することのない超常磁性体の粉末等であってよい。たとえば鉄等の金属の酸化物の粉末等である。

## 【0012】

この発明の方法とそのための固定化担体については、支持したカルシウムが固定化担体の表面において、もしくは液中に放散された状態で廃水中のリン酸と反応してリン酸カルシウム、すなわちカルシウムアパタイトを生成し、このものが結晶として分離回収されるようにすることが一つの態様として示される。

## 【0013】

担体表面にリン酸カルシウム結晶が付着したままの状態ではカルシウムの拡散が阻害される可能性があるため、たとえば、図1のように、固定化担体（1）を孔径の大きい網（2）などで包み込み、これを処理槽（3）中において、機械的に揺動させることにより、担体表面への結晶の付着を防ぐことができる。また高

分子固体の担体（１）にマグネタイトを含有させ、図２のように、周囲の電磁石（４）により磁場を変化させて揺動させることで、同様に担体表面への結晶の付着を防ぐことができる。

#### 【００１４】

カルシウムの放散槽度を制御するとの観点からも、これらの方法により担体を揺動させることで、この放散速度を制御することが可能となる。

得られたカルシウムアパタイト結晶は肥料等として再利用できるが、これを排水路から流出しないように、より簡単な手法で回収することが望ましい。このための手段は各種のものが考慮される。たとえば図３のように、排水路（５）終端部に沈殿槽（６）を設け、定期的に回収することにより、カルシウムアパタイト結晶（７）を容易に廃水から分離・回収することが可能となる。カルシウムの固定化担体からの放散ないし拡散は、固定化担体の高分子としてのＰＶＡ等の濃度、やカルシウム濃度、固定化担体の厚み、揺動速度等によって制御することができる。担体表面で反応が起こった場合のカルシウム拡散への阻害の防止は欠かせない。強制揺動により担体内部のカルシウムを拡散させ、沈殿槽へ反応性生物であるカルシウムアパタイトを集積し、これを定期的に回収することにより、定期的な収集操作によるリン酸カルシウムの肥料としての再利用が可能となる。ここで、カルシウム含有高分子担体はたとえば定期的に交換することになる。

#### 【００１５】

なお、図３の例では、排水路（５）の廃水が流れているところに揺動をさせやすい籠（８）等にカルシウム含有高分子担体（１）を入れて浸漬させ、この後段に沈殿槽を設け、籠（８）等を機械的もしくは電氣的に揺動できるようにしているが、このような例に限られることはない。適切な処理条件の設定とともに、固定化担体は固定床としてもよいし、流動床としてもよい。

#### 【００１６】

そこで次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

#### 【００１７】

##### 【実施例】

##### （実施例１）

# カルシウムを含む固定化担体の製造方法

カルシウムの担持については、アセチル化したデンプン 1 に対して水酸化カルシウムまたは生石灰 1 (重量比) を混練りし、5~10 mm の球状またはペレット状に押出し成型機により製作し、これを 10~15% PVA 溶液中に落とし、薄い皮膜をかける。

## 【0018】

PVA の平均分子量は約 2000、けん化度 95% 以上が適当である。10~15 重量% の PVA 溶液を作成し、これを用いる。水溶液中の PVA 分子は冷凍と解凍を繰り返すと、高分子構造中から水分子を放出しその構造が強固になる性質を持っているため、この性質を利用する。具体的には -20℃ 程度の低温で 24~48 時間凍結し、これを 2~3 回繰り返すことによって PVA のポリマー化を進め、物理的強度を高める。この操作で得られるアセチル化デンプンのアセチル化置換度と PVA ポリマーの多孔性ゲルの大きさが、カルシウムイオンの放出速度を制御する。

## 【0019】

また、アルギン酸イオンはカルシウムイオンと結びついて高分子を形成し不溶化する性質があるため、この性質を高分子固体の表面の被覆に用いることができる。具体的には上述の高分子固体をアルギン酸 0.5~5 重量% 溶液に落とし、または高分子固体の表面にアルギン酸 0.5~5 重量% 溶液を吹きかけ、これを塩化カルシウム飽和溶液に落とす。これにより生成されたアルギン酸カルシウムは水に不溶となり、この上に上述の 10~15% の PVA 溶液によって被覆を作り、-20℃ 程度の低温で凍結を 2~3 回繰り返して作成する。

## 【0020】

マグネタイトを使用する場合は、1.5~3.0 g のマグネタイトを凍結等によりポリマー化する前の PVA 溶液 50~100 mL にあらかじめ混合し、これを使用することが望ましい。

## (実施例 2)

実施例 1 のようにカルシウムを担持させて包括固定化担体とした。このものを用いて、初期リン酸濃度が 3 mg/L の液を処理した。

【0021】

図4は、種晶としての塩化カルシウムを加えない場合、図5は、この種晶を加えた場合の、処理時間とリン酸濃度の変化との関係を示したものである。

この結果、リン酸濃度を0.1～1mg/L程度とすることができることが確認された。これによって、通常、生活排水路ではリン酸濃度は数mg/L程度なので、80%～90%程度の除去率が期待できる。なおリン酸濃度が数mg/Lよりも高濃度の場合でも最終濃度は0.5mg/L程度となると考えられる。

【0022】

【発明の効果】

この出願の発明により、廃水中のリン酸を排水路中で選択的に除去する晶析操作において、(1)カルシウムを高分子に包括固定することにより、カルシウム添加を容易に行うことができる、(2)マグネタイト含有高分子を電氣的または機械的に揺動させることにより、カルシウムの表面付着と拡散の制御を行える、(3)排水路終端部に設けた沈殿槽のカルシウムアパタイト結晶を定期的に回収することにより、廃水から分離・回収することが可能となり、リン酸カルシウムの肥料としての再利用が容易となる、という優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

機械的揺動の方式を例示した断面図である。

【図2】

電磁石を用いての揺動の方式を例示した断面図である。

【図3】

沈殿槽を設けた処理システムを例示した構成概要図である。

【図4】

種晶が存在しない場合の処理結果例を示した図である。

【図5】

種晶が存在する場合の処理結果例を示した図である。

【符号の説明】

- 1 固定化担体

- 2 網
- 3 処理槽
- 4 磁石
- 5 排水路
- 6 沈殿槽
- 7 カルシウムアパタイト結晶
- 8 籠



【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 NP98349-NT  
【提出日】 平成12年 1月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 平成11年特許願第 41970号  
【補正をする者】  
    【識別番号】 396020800  
    【氏名又は名称】 科学技術振興事業団  
【代理人】  
    【識別番号】 100093230  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西澤 利夫  
    【電話番号】 03-5454-7191  
【発送番号】 002009  
【手数料補正】  
    【補正対象書類名】 手続補正書  
    【予納台帳番号】 009911  
    【納付金額】 12,000円  
【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団